

**XP-002274268**

**AN - 1991-068946 [10]**

**AP - JP19890153145 19890615 JP19890153145 19890615; [Previous Publ. J03016908 ]**

**CPY - TAKE**

**DC - D15 E36 J01 L02**

**DR - 1502-U 1669-P**

**FS - CPI**

**IC - B01J20/20 ; C01B31/08 ; C02F1/28**

**MC - D04-A01F D04-B04 E31-N03 J01-D01 L02-H04**

**M3 - [01] C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N515 N525 Q231 Q431 Q453 Q508 R032; R01669-P**

**PA - (TAKE ) TAKEDA CHEM IND LTD**

**PN - JP3016908 A 19910124 DW199110 000pp**

**- JP2828268B2 B2 19981125 DW199901 C01B31/08 006pp**

**PR - JP19890153145 19890615**

**XA - C1991-029208**

**XIC - B01J-020/20 ; C01B-031/08 ; C02F-001/28**

**AB - J03016908 Activated C is obtd. by mixing 100 wt. pts. of a carbonaceous raw material and 0.2-1.5 wt. pts. (based on Ca) of at least one kind of Ca cpd. and carbonising and activating the mixt..**

**- USE/ADVANTAGE - The activated C obtd. is useful in adsorbing organic substances such as humus contained in water. It has a pore-contg. structure and surface property partic. suitable for the adsorption of humus and has a large adsorbing capacity for humus.**

**- In an example, bituminous coal was crushed so that 80% passed through a 200 mesh screen and then dried until the water content become not more than 5%. To 100 wt. pts. of crushed and dried bituminous coal, 0.54 wt. pts. of calcium hydroxide was added and mixed well. The mixt. was extruded under a pressure of 2-4 ton/cm<sup>2</sup>, crushed and graded into 7-20 mesh granules. The granules were carbonised in a rotary furnace rotating at 1 rpm by raising the temp. from 200-600 deg C at a rate of 1.7 deg C/min in a N<sub>2</sub> stream supplied at a rate of 5 l/min.**

**Then the granules were activated in the same rotary furnace rotating at 1 rpm by supplying steam at 900 deg C at a rate of 3.3 g H<sub>2</sub>O/min for 200 g of carbonised granules. (6pp Dwg.No.0/0)**

**CN - R01669-P**

**IW - ACTIVATE CARBON ADVANCE WATER TREAT OBTAIN MIX CARBONACEOUS RAW MATERIAL ONE CALCIUM COMPOUND CARBONISE ACTIVATE MIXTURE**

**IKW - ACTIVATE CARBON ADVANCE WATER TREAT OBTAIN MIX CARBONACEOUS RAW MATERIAL ONE CALCIUM COMPOUND CARBONISE ACTIVATE MIXTURE**

**NC - 001**

**OPD - 1989-06-15**

**ORD - 1991-01-24**

**PAW - (TAKE ) TAKEDA CHEM IND LTD**

**TI - Activated carbon for advanced water treatment - obtd. by mixing carbonaceous raw material and at least one calcium cpd., carbonising and activating mixt.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2828268号

(45)発行日 平成10年(1998)11月25日

(24)登録日 平成10年(1998) 9月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 31/08

C 0 1 B 31/08

Z

B 0 1 J 20/20

B 0 1 J 20/20

B

C 0 2 F 1/28

C 0 2 F 1/28

D

請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平1-153145

(22)出願日 平成1年(1989)6月15日

(65)公開番号 特開平3-16908

(43)公開日 平成3年(1991)1月24日

審査請求日 平成7年(1995)12月19日

(73)特許権者 999999999

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目1番1号

(72)発明者 鈴木 正之

京都府相楽郡木津町相楽川の尻27番地の23

(72)発明者 松本 全司

大阪府和泉市鶴山台1丁目5番9号

(72)発明者 福井 輝男

奈良県奈良市秋篠町969番地の12

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

審査官 後谷 陽一

(56)参考文献 特公 昭61-44969 (J P, B 2)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 浄水の高度処理用活性炭

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質原料100重量部にカルシウム化合物の少なくとも1つを0.2~1.5重量部(カルシウム換算値)の割合で混合して、炭化・賦活処理してなる浄水の高度処理用活性炭。

【発明の詳細な説明】

(イ)産業上の利用分野

この発明は浄水の高度処理用活性炭に関する。さらに詳しくは、浄水の原水に含まれるフミン質で代表されることき有機物質の吸着に好適な活性炭に関する。

(ロ)従来の技術及び課題

水道原水に含まれるフミン質で代表される有機物質(以下、フミン質等という)は、異臭味の原因となるばかりでなく消毒のために添加される残留塩素との反応によって、発癌性の疑惑のあるトリハロメタンを生成する

2

ものであって、浄水の過程でこれを有効に吸着除去できる活性炭が求められている。

一方活性炭は、その吸着能力が単に細孔総容積のみならず被吸着物質の分子の大きさと活性炭細孔径の大きさにも左右されるため、上記目的に用いる活性炭としては、大きい細孔径を有するよう細孔分布が調節されたものが望まれる。このようなものとしては特開昭54-78395号公報に記載のものがある。これはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の単体、酸化物、硫化物もしくは塩の1種又は2種以上を、炭素質材料に対し金属として0.001~1重量%を添加して賦活することにより、活性炭の特定域(トラジショナル域:細孔50~1000Å)の一部または全域の細孔容積を増大させるよう調節された活性炭である。ところが本発明者の知見によれば、浄水の処理において上記細孔径が調節された従来の

3

活性炭、ことにコバルト、鉄、ニッケル等の遷移金属を用いて得られた活性炭（同公報の実施例に相当のもの）を用いても、フミン質等の除去に効果的ではなかった。

一方本願出願人は、先に、炭素質原料にカリウム化合物及びナトリウム化合物のいずれか一方または双方（第1成分）及びカルシウム化合物（第2成分）を特定量添加して賦活することにより、細孔直径が大きくされかつ種々の細孔分布を有するよう調節された活性炭の製造方法を提案している（特公昭60-50724号公報）。しかし、この方法により得られた活性炭も浄水の処理におけるフミン質等の除去にはやはり有効なものではなかった。

上記のことからフミン質等を有効に吸着除去できる活性炭が求められていた。

この発明の発明者らは、種々研究した結果、炭素質原料にカルシウム化合物のすくなくとも1つを混合して成型、炭化をおこない、ガス賦活することによって、フミン質の吸着に優れた活性炭を製造できることを見出し、この発明を完成した。

#### （ハ）課題を解決するための手段及び作用

かくしてこの発明によれば、炭素質原料100重量部にカルシウム化合物の少なくとも1つを0.2～1.5重量部（カルシウム換算値）の割合で混合して炭化・賦活処理してなる浄水の高度処理用活性炭が提供される。

炭素質原料としては、従来活性炭の原料として用いられているものであればいかなるものでもよく、例えば、瀝青炭、亜炭、褐炭、無煙炭、木炭、椰子殻炭、石油ピッチ、アスファルトなどがあげられるが、なかでも瀝青炭が好ましく用いられる。

この発明に用いられるカルシウム化合物としては、最終的に得られる活性炭内に所定量のカルシウムを供与できるものであればいずれのものであってもよく例えば、炭酸カルシウム、ホウ酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムなどの無機カルシウム化合物、酢酸カルシウム、シュウ酸カルシウムなどの有機カルシウム化合物などがあげられるが、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムが好ましく用いられる。また上記カルシウム化合物は粉末、水溶液等いずれの形態で用いられてもよく、炭素質原料と均一に混合できる形態が好ましい。この点で水溶性のカルシウム化合物であれば後述する成型時の造粒水等に予め溶解させておくことができ、好ましいものである。しかし一方、成型時には水が少ない方が良く難溶性のカルシウム化合物を微粉砕して用いることも好ましい。

炭素質原料に混合するカルシウム化合物の量は、炭素質原料100重量部に対して、金属として0.2～1.5重量部、より好ましくは0.3～1.0重量部の範囲である。カルシウム化合物の添加量が上記の範囲を越えて、過剰になると活性炭の機械的強度が失われてしまい、過少になる

4

とこの発明の効果が得られない。なお、炭素質原料によっては、もともとカルシウム化合物を含むものもあるが、量的には、通常金属として0.1重量%以下であって、そのままではこの発明の効果をj得るには充分なものではない。また炭素質原料によっては、ナトリウム、カリウム等を含むものがあるが、そのままこの発明における炭素質原料として使用することができる。

活性炭は炭素質原料を炭化・賦活処理して製造されるが、通常該処理の前段で成型工程に付される。従って成型、炭化、賦活の順に工程をすすめる場合、上記のカルシウム化合物は、賦活前であればいずれの工程で添加されてもよく、成型工程で添加されることが好ましい。

この発明において成型方法は、押し出し成型、転動造球、圧縮成型など当該分野で公知のいずれの方法も用いることができるが、いずれにおいても炭素質原料は、予め微粉砕（例えば200メッシュ通過80%）したものが用いられる。カルシウム化合物は、炭素質原料を微粉砕する際に所定の量投入して混合粉砕することが好ましい。水溶性のカルシウム化合物であれば、造粒水に予め溶解させておいてもよい。

カルシウム化合物を含んだ成型物は、必要に応じて乾燥したあと、常法により200～700℃の温度で炭化工程に付される。この場合炭化における昇温速度あるいは滞留時間は用いる炭素質原料によって異なる。

上記炭化工程につづいて常法の賦活工程に付される。該工程に用いる賦活ガスとしては例えば水蒸気、酸素、二酸化炭素、重油、灯油の燃焼ガス等が挙げられる。また賦活条件として、例えば、800～1200℃の温度で5～20時間等が挙げられる。900℃前後で水蒸気賦活する方法が一般的である。

以上の工程により得られた活性炭は、必要に応じて洗浄されるが、この発明においては上記賦活工程で得られる活性炭はpHが高くフミン質等除去のための凝集作用も兼ねることができるので、洗浄に付さないほうが好ましい。

以上により、この発明の浄水の高度処理用活性炭が得られる。

この発明によれば、フミン質等の吸着に適した細孔構造と表面特性を有した活性炭が得られることとなる。

以下実施例によりこの発明を詳細に説明するが、これによりこの発明は限定されるものではない。

#### （ニ）実施例

##### 実施例1

原料炭： 200メッシュ通過が80%である瀝青炭の微粉砕品

カルシウム化合物： 水酸化カルシウム

原料炭とカルシウム化合物の混合： 水分含有量5%以下に乾燥した上記の瀝青炭（微粉砕品）に水酸化カルシウムを加え、ワーナー型混合機とアトマイザーを用いて充分混合する。

成 型： 水酸化カルシウムを混合した原料炭は、内径40mm<sup>φ</sup>の金型を用いて、2～4ton/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて押し出し成型される。押し出し成型によって得られた板状の成型物は、ロール型粉碎機と篩別器を用いて7～20メッシュに整粒する。

炭 化： 前記の7～20メッシュに整粒された成型物を回転数rpm.で回転している内径150mm<sup>φ</sup>、長さ250mmの円筒状の回転炉内へ入れ、窒素ガスを毎分5ℓで通じながら200℃から600℃まで1.7℃/分の割合で昇温して炭化を行った。

賦 活： 炭化物を前記の回転炉を用いて次の条件で賦活した。

賦活ガス 水蒸気

賦活温度 900℃

炭化物仕込量 200g

水蒸気供給量 3.3g-H<sub>2</sub>O/分/200g-炭化物仕込量

炉回転数 1rpm.

賦活収率 35±1% (炭化物からの収率)

活性炭： 上記の製造法において水酸化カルシウムの添加量を以下の如く変えることによって各活性炭(活性N 20 0.1～5)をそれぞれ調製した。

活性炭No.	1	2	3	4	5
水酸化カルシウム添加量*	0	0.0 <sup>g</sup>	0.5 <sup>g</sup>	1.0 <sup>g</sup>	1.6 <sup>g</sup>

\* 原料炭100重量部に対するカルシウム化合物の重量部(金属換算)

(評価)

フミン酸保存液：

フミン酸(和光純薬、試薬化学用)、0.8gを採り0.1N-NaOH50mlを加え、還流冷却しながら、沸とう水浴中で3時間加熱する。冷却後、dil HClで中和(pH=7.0)した後、蒸留水で100mlとし、5000rpm.で10分遠心分離する。上澄液を分取し、1μMF次いで0.22μMFで吸引口越し口液をフミン酸保存液とする。

フミン酸試験液：

フミン酸保存液を蒸留水で100倍に希釈した。フミン酸試験液を紫外外部吸光度(λ=270nm)を測定する(▲E<sub>1%<sup>1cm</sup></sub>▼=1.7)。

吸着処理：

一定量のフミン酸試験液(50ml)に、一定量(0.05～0.2g)の活性炭\*を加え、室温で3時間振とうしたのち、0.45μMFで吸引口過す。口液の紫外外部吸光度(λ=270nm)を測定する。

\*活性炭は予め、350メッシュ通過100%に微粉碎して乾燥する。

フミン酸吸着量：

紫外外部吸光度の吸着前後の差に液量を剰じ、加えた活性炭量で除した値をフミン酸吸着量とする。

上記活性炭No.1～5について、上記の方法によって求めたフミン酸吸着等温線を第1図に示す。該図から、活性炭No.1は水酸化カルシウム無添加、活性炭No.2は微量添加(いずれも比較例に相当)であり、フミン酸吸着量は乏しいこと、また、活性炭No.5はカルシウムを過剰に添加したもの(比較例に相当)であり、フミン酸吸着は良好だが、硬度が他に比して著しく劣る(活性炭No.5のJIS硬度:86.1%)ことが判明した。

実施例2

10 カルシウム化合物をそれぞれ炭酸カルシウム、塩化カルシウムおよび酢酸カルシウムとしたほかは、実施例1と同様の方法で各活性炭(下表活性炭No.6～8)を調製し、それぞれのフミン酸吸着量を測定して吸着等温線を求めた。この結果を第2図に示す。

活性炭No.	カルシウム化合物	Ca添加量*
6	炭酸カルシウム	1.0 <sup>g</sup>
7	塩化カルシウム	1.0 <sup>g</sup>
8	酢酸カルシウム	1.0 <sup>g</sup>

\* 原料炭100重量部に対するカルシウム化合物の重量部(金属換算)

重量部(金属換算)

同図中の活性炭No.1と活性炭No.4は、実施例1で調製した活性炭であって、前者はカルシウム化合物無添加、後者は水酸化カルシウムを1.0<sup>g</sup>重量部添加した活性炭である。同図から、水酸化カルシウムの効果を筆頭にいずれのカルシウム化合物を混入して調製した活性炭もカルシウム化合物を含まない活性炭に比べて、フミン酸吸着力に優れることがあきらかである。

実施例3

(原料～成型)

椰子殻炭微粉碎(250メッシュ通過:70%)100重量部に、粘結用バルブ廃液12重量部、水8重量部を加えた回分式捏和機で30分捏和する。捏和物を皿型造粒機で水を結合液として12～16メッシュの球状物に造粒し、乾燥する。

上記の成型物を実施例1と同様の方法で、炭化、賦活して活性炭No.9を調製した。

40 また、上記の成型(造粒)工程において、原料炭(椰子殻炭微粉碎品)100重量部に対してカルシウム添加量が金属換算で0.5<sup>g</sup>重量部になるように水酸化カルシウムを加えたほかは、上記と全く同一の法で活性炭No.10を調製した。

上記で得られた活性炭No.9,10それぞれに対して、実施例1と同様の方法でフミン酸溶液吸着等温線を求めたところ、第3図に示す結果が得られた。同図からカルシウム化合物を含有して成形された活性炭(No.10)は、フミン酸吸着力が優れていることがわかる。

50 以上の実施例で得られた活性炭No.1～10について、平

均細孔径を液体窒素を用いるBET法により測定したところ、下記に示す結果を得た。

単位(Å)

活性炭No	平均細孔径	活性炭No	平均細孔径
1	18.2	2	20.3
3	22.7	4	25.3
5	26.4	6	24.8
7	23.2	8	21.6
9	18.1	10	22.4

上記結果から、カルシウムを所定範囲で含有するこの発明の活性炭(No.3,4,6~8,10)は、細孔径が大きく調節されており、大きい分子を吸着するのに適していることが分かる。

また発明者らによれば、この発明の活性炭表面でカルシウムによるフミン質の凝集作用が生ずるという知見が\*

\*初めて得られている。これは、フミン質がカルシウムにより凝集することは従来から知られているが、カルシウムを含有することで活性炭の表面特性が何等かの改質を受けたものと考えられる。

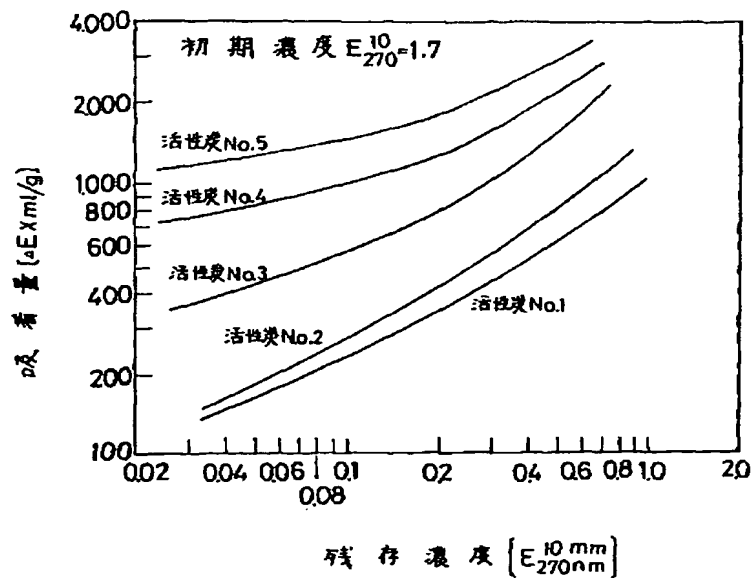
(ホ) 発明の効果

この発明によれば、従来のものに比べてフミン質等の吸着に適した細孔構造と表面特性とを有する活性炭を得ることができる。さらにフミン質等に対する吸着力が従来のものに比べて数100%に達する活性炭で、浄水の高度処理用として最適な活性炭を提供することができる。

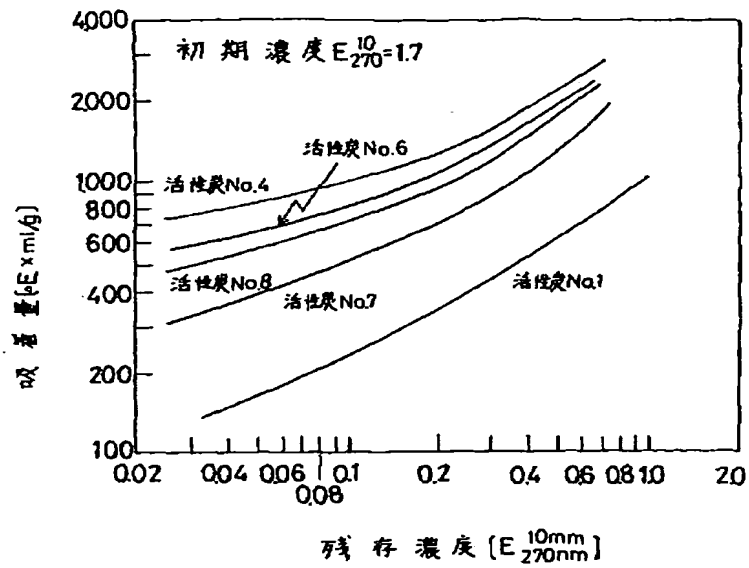
【図面の簡単な説明】

第1図はカルシウム含量が異なるこの発明の活性炭のフミン酸溶液吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図、第2図はカルシウム化合物が異なるこの発明の活性炭のフミン酸溶液吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図、第3図は原料炭が異なるこの発明の活性炭のフミン酸溶液吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図である。

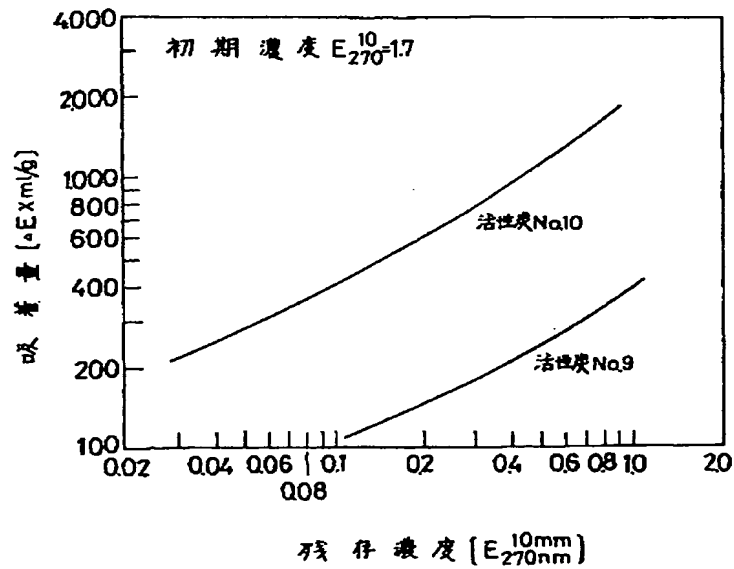
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

C01B 31/08

B01J 20/20

C02F 1/28